

中华人民共和国国家标准

GB 23200.20—2016

代替SN/T 1973—2007

食品安全国家标准 食品中阿维菌素残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

National food safety standards—

Determination of abamectin residue in foods

Liquid chromatography - mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 1973-2007 《进出口食品中阿维菌素残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 1973-2007相比，主要变化如下：

—标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式；

—标准名称中“进出口食品”改为“食品”。

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—SN/T 1973-2007。

食品安全国家标准

食品中阿维菌素残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品中阿维菌素残留量的高效液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于大米、大蒜、菠菜、苹果、板栗、茶叶、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉、赤芍、食醋和蜂蜜中阿维菌素残留量的检测,其它食品可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

蜂蜜和食醋样品用水稀释后,以 C_{18} 固相萃取柱净化;其他样品用乙腈提取,用中性氧化铝固相萃取柱净化,高效液相色谱-质谱/质谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈:色谱纯。

4.1.2 无水硫酸钠:使用前650℃灼烧4h,在干燥器中冷却至室温,贮于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸水溶液(0.1%):取1mL乙酸,以水定容至1000mL。

4.2.2 乙腈水溶液(1+6, V/V):取100mL乙腈,加入600mL水,摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 阿维菌素标准物质:(Abamectin, $C_{48}H_{72}O_{14}$, CAS No: 71754-41-2),阿维菌素 B1a 含量大于87%,以下阿维菌素含量均以阿维菌素 B1a 计。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 阿维菌素标准储备液:称取适量(精确至0.0001g)阿维菌素标准物质,以乙腈溶解配制浓度为100 μ g/mL的标准储备液,保存于-18℃冰箱内。

4.4.2 阿维菌素标准中间液:准确移取阿维菌素标准储备液,以乙腈稀释配制成含1 μ g/mL浓度的标准中间液。保存于4℃冰箱内。

4.4.3 阿维菌素标准工作液:根据需要准确移取适量阿维菌素标准中间液,以乙腈稀释并定容至适当浓度的标准工作液。保存于4℃冰箱内。

4.5 材料

4.5.1 中性氧化铝固相萃取柱:1000mg, 3mL。

4.5.2 C_{18} 固相萃取柱:1000mg, 6mL。

4.5.3 有机滤膜:0.45 μ m。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-质谱/质谱仪,配有大气压化学电离源(APCI源)

5.2 分析天平:感量0.01g和0.0001g

5.3 均质器。

5.4 离心机,3000r/min以上。

5.5 涡旋振荡器。

- 5.6 固相萃取装置。
5.7 旋转蒸发器。
5.8 氮吹仪。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 苹果、大蒜、菠菜、板栗

苹果、板栗：取样品约 500 g，用捣碎机捣碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识；大蒜、菠菜：取样品约 500 g，用捣碎机捣碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识。

6.1.2 大米、茶叶、赤芍、食醋

取样品约 500 g 用粉碎机粉碎至全部通过 850 μm 筛，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识；食醋可装入洁净容器，密封并做好标识。

6.1.3 牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉

取有代表性样品约 500 g，用捣碎机捣碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识。

6.1.4 蜂蜜

取有代表性样品约 500 g，未结晶样品将其用力搅拌均匀，有结晶析出样品可将样品瓶盖塞紧后，置于不超过 60℃ 的水浴中，待样品全部溶化后搅匀，迅速冷却至室温。制备好的样品装入洁净容器内密封并做好标识。

注：以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

6.2 试样保存

苹果、大蒜、菠菜、板栗等试样于 0℃~4℃ 保存；牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉等试样于 -18℃ 以下冷冻保存；大米、茶叶、赤芍、食醋、蜂蜜等试样于室温保存。在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 大蒜、菠菜、苹果、板栗、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉样品

准确称取 5 g（精确至 0.01 g）均匀试样，加入 5 g 无水硫酸钠和 15 mL 乙腈，以 10000 r/min 均质 2 min，3000 r/min 下离心 5 min，上清液经无水硫酸钠过滤并转入浓缩瓶中。用 10 mL 乙腈再提取一次，合并提取液。将提取液于 40℃ 水浴下浓缩至 2 mL-3 mL。

7.1.2 大米、茶叶、赤芍样品

准确称取 5 g（精确至 0.01 g）均匀试样，用 2 mL 水将试样润湿（茶叶用 20 mL 水润湿），放置 15 min，加入 5 g 无水硫酸钠和 15 mL 乙腈，以 10000 r/min 均质 2 min，3000 r/min 下离心 5 min，将上清液转入浓缩瓶中。用 10 mL 乙腈再提取一次，合并提取液。将提取液于 40℃ 水浴下浓缩至 2 mL-3 mL。

7.1.3 食醋、蜂蜜样品

准确称取 5 g（精确至 0.01 g）均匀试样，加入 30 mL 水，涡旋混匀。

7.2 净化

7.2.1 大米、大蒜、菠菜、苹果、板栗、茶叶、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉、赤芍样品

用 3 mL 乙腈对中性氧化铝柱进行预淋洗。将 7.1.1 和 7.1.2 中得到的样品提取液转入中性氧化铝柱，用 5 mL 乙腈分两次洗涤浓缩瓶并将洗涤液转入中性氧化铝柱中，调整流速在 1.5 mL/min 左右，用 2 mL 乙腈淋洗小柱，收集全部流出液。将流出液在 50℃ 下吹干，用 1.00 mL 乙腈溶解残渣，滤膜过滤，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.2 食醋、蜂蜜样品

依次用 5 mL 乙腈和 5 mL 乙腈水溶液对 C_{18} 固相萃取柱进行预淋洗。将 7.1.3 得到的样品稀释液加入 C_{18} 固相萃取柱，调整流速在 1.5 mL/min 左右，加入 10 mL 水淋洗 C_{18} 固相萃取柱，将固相萃取柱吹干。加入 5 mL 乙腈进行洗脱，收集全部洗脱液。将洗脱液在 50℃ 下吹干，用 1.00 mL 乙腈溶解残渣，滤膜过滤，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱-质谱/质谱参考条件

- a) 色谱柱：色谱柱：C₁₈柱，150 mm×2.1 mm（内径），粒度 5 μm。
 b) 流动相：乙腈+乙酸水溶液（0.1%）=70+30。
 c) 流速：0.3 mL/min。
 d) 柱温：40℃。
 e) 进样量：20 μL。
 f) 离子源：大气压化学电离源（APCI 源），负离子监测模式。
 g) 质谱仪参数：参见附录 A。
 h) 监测离子对（m/z）：定性离子对（872/565, 872/854），定量离子对（872/565）。

7.3.2 色谱测定与确证

根据试样中阿维菌素的含量情况，选择浓度相近的标准工作液进行色谱分析，以峰面积按外标法定量。在上述色谱条件下，阿维菌素的参考保留时间为 11.3 min。标准溶液的选择离子流图参见附录 B 中图 B. 1、图 B. 2。

按照上述条件测定样品和标准工作液，如果检测的质量色谱峰保留时间与标准工作液一致；定性离子对的相对丰度与相当浓度的标准工作液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表 1 的规定，则可判断样品中存在相应的被测物。标准溶液的二级质谱图参见附录 B 中图 B. 3。

表1 定性时相对离子丰度最大容许误差

相对丰度（基峰）	>50 %	>20 %至 50 %	>10 %至 20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

7.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

按数据处理软件处理或式（1）计算样品中阿维菌素残留量：

$$X = \frac{A \times C \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中阿维菌素残留量，单位为毫克每千克，mg/kg

A ——样液中阿维菌素的峰面积；

V ——样品最终定容体积，单位为毫升，mL；

A_s ——阿维菌素标准工作液的峰面积；

C ——阿维菌素标准工作液的浓度，单位为微克每毫升，μg/mL；

m ——最终样液代表的试样质量，单位为克，g。

注：计算结果须扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录 D 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录 E 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法阿维菌素的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.05 mg/kg 时，阿维菌素的回收率参见附录 C。

附录 A
(资料性附录)
质谱仪参数¹⁾

- A.1 喷雾压力：60 psi。
- A.2 干燥气体流量：5 L/min。
- A.3 干燥气体温度：350℃。
- A.4 大气压化学电离源蒸发温度：400℃。
- A.5 电晕电流：10000 nA。
- A.6 毛细管电压：3500 V。

1) 非商业性声明：所列参数是在美国 Agilent LC-MSD-Trap-VL 离子阱质谱仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B

(资料性附录)
标准溶液的选择离子流图和二级质谱图

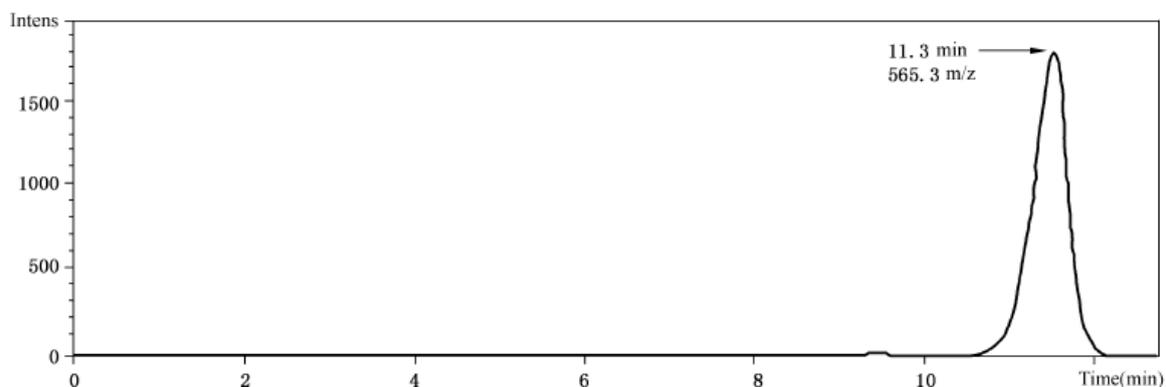


图 B.1 阿维菌素标准物质 (10 ng/mL) 的选择离子流图 (565 m/z)

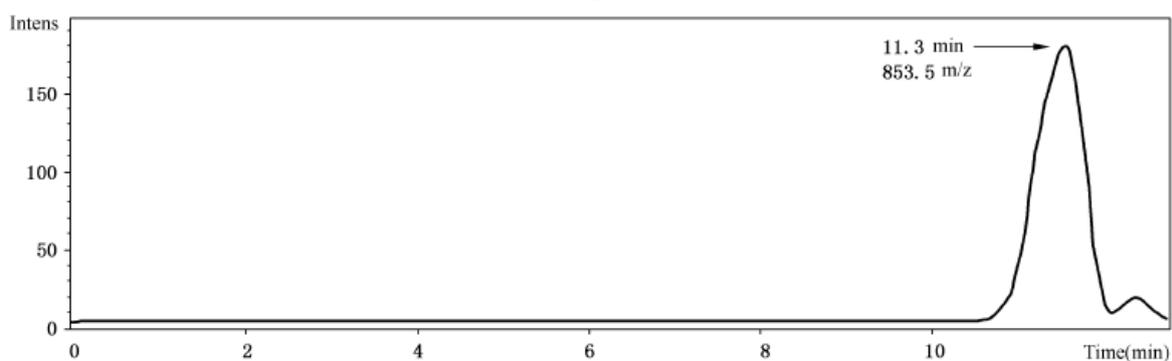


图 B.2 阿维菌素标准物质 (10 ng/mL) 的选择离子流图 (854 m/z)

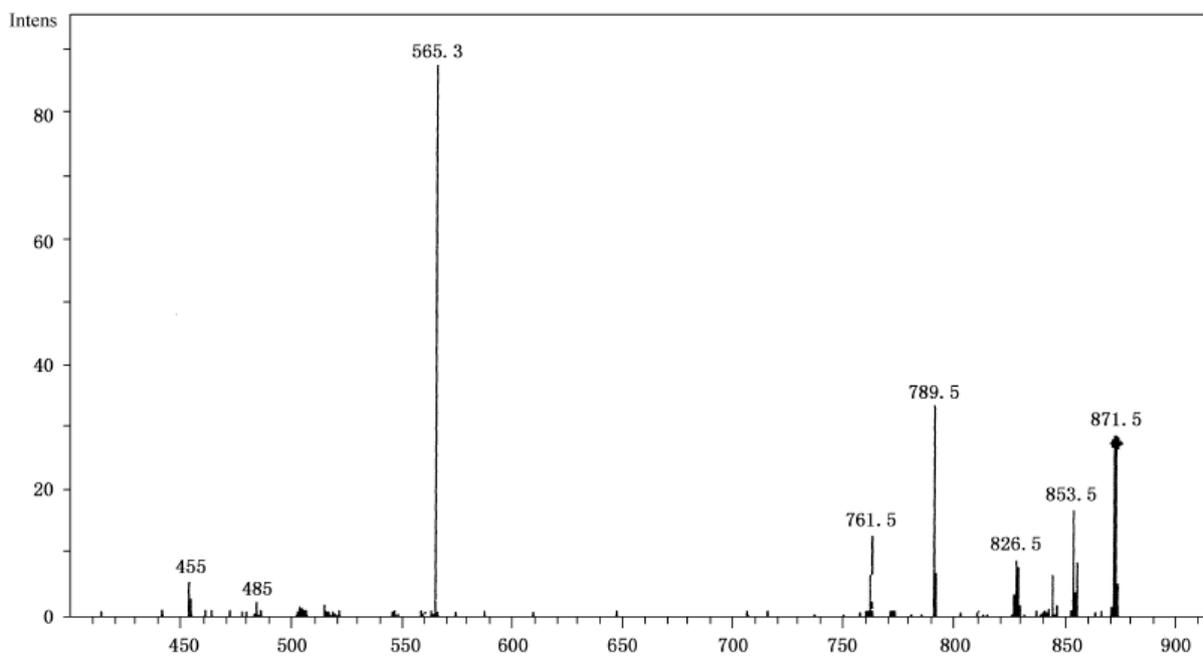


图 B.3 阿维菌素标准溶液的二级质谱图

附 录 C
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品名称	添加浓度 (mg/kg)		
	0.005	0.01	0.05
大米	67.2%~99.2%	74.6%~90.8%	70.0%~86.6%
大蒜	61.6%~85.2%	63.2%~83.4%	72.3%~84.9%
菠菜	68.0%~106.8	79.8%~99.6%	81.7%~96.1%
苹果	69.2%~100.8%	76.6%~107.6%	73.1%~91.7%
板栗	78.1%~111.2%	86.1%~102.6%	72.6%~83.6%
茶叶	69.2%~94.0%	74.8%~85.8%	69.6%~90.6%
牛肉	61.2%~95.6%	74.6%~92.2%	74.1%~99.1%
羊肉	66.0%~76.8%	74.8%~88.4%	68.3%~79.7%
鸡肉	64.4%~85.6%	74.4%~96.0%	80.4%~101.3%
鱼肉	73.2%~96.8%	74.6%~103.6%	85.2%~97.2%
蜂蜜	74.0%~97.2%	74.8%~102.2%	66.6%~87.3%
赤芍	64.8%~85.2%	74.6%~87.0%	70.9%~96.9%
食醋	67.2%~74.4%	65.6%~87.8%	76.2%~85.3%

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 D.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

附 录 E
(规范性附录)

实验室间再现性要求

表 E.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19